中国科学技术大学
UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

高聚物的粘弹性

主讲:朱平平

Are you familiar with "silly putty", the strange substance which is both solid and liquid-like?

If you pull it slowly in comparison with the reptation time, the material flows like a very viscous liquid.

If you form it into a ball and strike it quickly, it bounces like rubber.

高聚物的粘弹性

- 高聚物的力学性质对温度和时间的依赖性很强
- 时温等效原理
- 高聚物的力学性质随时间的变化—力学松弛（弛豫）：

如：蠕变、应力松弛、滞后、力学损耗

线性弹性

- 变形小
- 变形无时间依赖性
- 变形在外力除去后完全回复
- 无能量损失 — 能弹性
- 变形：能量储存起来
  回复：内能释放
- 应力正比于应变

非线性弹性—橡胶弹性

- 形变量大（最大达1000％）
- 变形能完全回复（但需一定时间）
- 时间依赖性

（应变随时间发展，但不是无限增大，而是趋于一平衡值）

- 小形变时符合线性弹性

弹性模量很低10^5～10^6Pa，体积模量很大

- 弹性模量随温度升高而升高，与金属相反
- 变形时有热效应

线性粘性

- 变形的时间依赖性

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad \varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} \cdot t$$

- 变形不可回复
- 有能量损失
- 外力对物体所作的功在流动中转为热能而散失，这一点与弹性变形过程中储能完全相反
- η 为常数

非线性粘性

- 聚合物熔体的流动不是线性粘性流动
- 它们是非牛顿流体，这种特性与分子结构有关
- 不受外力时，高分子链为无规线团
- 受外力发生流动时，分子链取向，同时缠绕逐步解体
- η不是常数

线性粘弹性

- 在应力较小时，高聚物表现出线性粘弹性
- 在应力较大时，高聚物表现出非线性粘弹性
- 线性粘弹性的要求：

（1）正比性 $\varepsilon(t)=\sigma_0 J(t)$

（2）加和性 **Boltzmann**叠加原理

应变史是各个独立的应力史产生的应变史的加和

高聚物粘弹性的力学模型描述

- **Maxwell**模型
- **Kelvin**模型
- 四元件模型
- 多元件模型

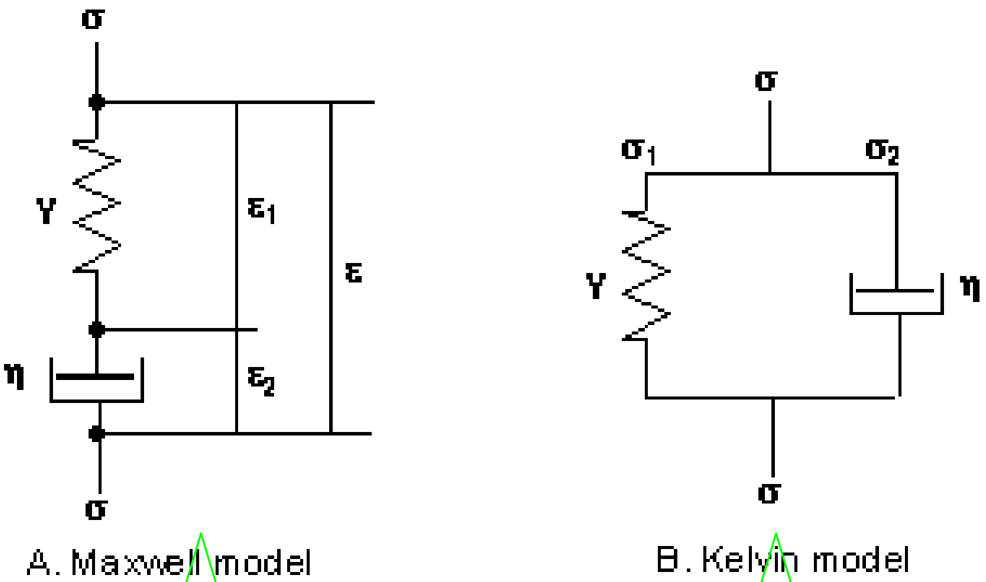


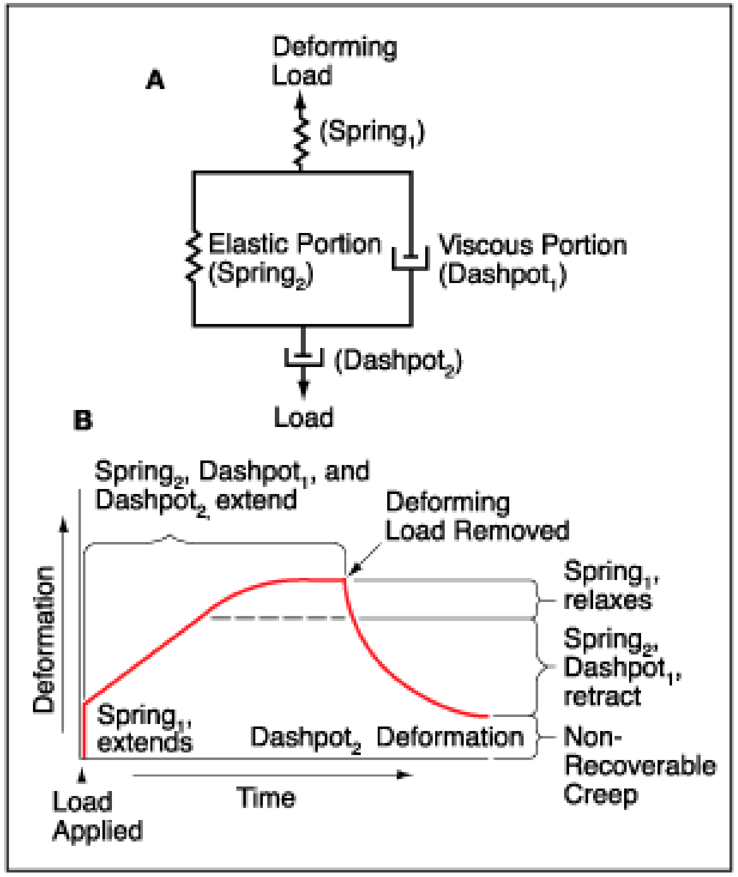
FIGURE 1. Elements of the models of Maxwell (A) and Kelvin (B).

Maxwell模型

Kelvin模型

四元件模型

Viscoelastic Response to Long-Term Loading



例题：

一高聚物的力学松弛行为可用**Maxwell**模型来描述，其参数为弹性模量 $E = 5\times10^{5}$ 帕斯卡, 粘度系数 $\eta = 5\times10^{7}$ 帕斯卡·秒。外力作用并拉伸到原始长度的两倍，计算下面三种情况下的应力：

（**1**）突然拉伸到原始长度的两倍，所需的应力；

（**2**）维持到**100**秒时的应力；

（**3**）维持到**105**秒时的应力。

解：

总应力σ，弹簧应力σ_1，粘壶应力σ_2，

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

总应变则是两个元件的应变之和：

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad \begin{cases} \sigma_1 = E\varepsilon_1 \\ \sigma_2 = \eta_2 \dfrac{d\varepsilon_2}{dt} \end{cases}$$

总应变速率也等于两个元件应变速率之和：

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \qquad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

考虑到要维持总形变不变，

$$\frac{d\varepsilon}{dt}=0$$

即，

$$\frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt}+\frac{\sigma}{\eta}=0$$

可得，

$$\sigma(t)=\sigma(0)e^{-t/\tau}$$

其中，

$$\tau=\frac{\eta}{E}$$

（1） $t=0$

$$\sigma(0)=E\varepsilon=5.0\times10^{5}\times1=5.0\times10^{5}$$ （Pa）

（2） $t=100$ s

$$\sigma(100)=5.0\times10^{5}e^{-100/100}=5.0\times10^{5}e^{-1}\approx1.8\times10^{5}$$ （Pa）

（3） $t=10^{5}$ s

$$\sigma(10^{5})=5.0\times10^{5}e^{-10^{5}/100}\approx0$$

计算结果表明：

应变固定时，应力随时间增加而逐渐衰减。

- 当模型瞬间受力作用时，形变完全由弹簧提供，此时应力最大；
- 当 $t=\tau=100\ \mathrm{s}$ 时，由于粘性流动使总应力减小到起始应力的 $1/e$ 倍；
- 当 $t\to\infty$，$\sigma\to 0$。弹簧完全回复，形变全部由粘壶提供。

Boltzmann叠加原理的应用

例题：用于模拟某一线形高聚物蠕变行为的四元件模型的参数为：

$$E_1 = 5.0 \times 10^8 \, Pa \qquad E_2 = 1.0 \times 10^8 \, Pa$$

$$\eta_2 = 1.0 \times 10^8 \, Pa \cdot s \qquad \eta_3 = 5.0 \times 10^{10} \, Pa \cdot s$$

蠕变试验开始时，应力为 $\sigma_0 = 1.0 \times 10^8 \, Pa$ ，经**5s**后，将应力增加至原先的**2**倍，求**10s**时的应变量。

解法一:

根据Boltzmann叠加原理，对于蠕变过程，每个负荷对高聚物变形的贡献是独立的，总的蠕变是各个负荷引起的蠕变的线性加和。

依题意， $\tau_2 = \eta_2 / E_2 = 1s$

ε

σ_0 作用10s产生的形变 ε_1

σ_0 作用5s产生的形变 ε_2

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}\left(1 - e^{-t_1/\tau_2}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} \cdot t_1$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^8} + \frac{1.0 \times 10^8}{1.0 \times 10^8}\left(1 - e^{-10}\right) + \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^{10}} \times 10 = 1.22$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}\left(1 - e^{-t_2/\tau_2}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} \cdot t_2$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^8} + \frac{1.0 \times 10^8}{1.0 \times 10^8}\left(1 - e^{-5}\right) + \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^{10}} \times 5 = 1.21$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1.22 + 1.21 = 2.43$$

解法二：

ε

σ_0 作用5s产生的形变 ε_1

再经5s回复后，剩余的形变 ε_1'

$2\sigma_0$ 作用5s产生的形变 ε_2

$$\varepsilon = \varepsilon_1' + \varepsilon_2$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}\left(1 - e^{-t_1/\tau_2}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3}\cdot t_1$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1.0\times10^8}{5.0\times10^8} + \frac{1.0\times10^8}{1.0\times10^8}\left(1 - e^{-5}\right) + \frac{1.0\times10^8}{5.0\times10^{10}}\times5 = 1.21$$

$$\varepsilon_1^{'} = \frac{1.0\times10^8}{1.0\times10^8}\left(1 - e^{-5}\right)e^{-5} + \frac{1.0\times10^8}{5.0\times10^{10}}\times5 = 0.01$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2\sigma_0}{E_1} + \frac{2\sigma_0}{E_2}\left(1 - e^{-t_2/\tau_2}\right) + \frac{2\sigma_0}{\eta_3}\cdot t_2$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2\times1.0\times10^8}{5.0\times10^8} + \frac{2\times1.0\times10^8}{1.0\times10^8}\left(1 - e^{-5}\right) + \frac{2\times1.0\times10^8}{5.0\times10^{10}}\times5 = 2.42$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0.01 + 2.42 = 2.43$$

参考文献

1. 何平笙．高聚物的力学性能. 合肥：中国科学技术大学出版社，1997.
2. 马德柱，何平笙，徐种德，周漪琴．高聚物的结构与性能．第二版，北京：科学出版社，1995.
3. 顾国芳，浦鸿汀．聚合物流变学基础．上海：同济大学出版社，2000.
4. 何平笙，杨海洋，朱平平．聚合物粘弹性力学模型的电学类比．化学通报，2004，67(6):w53
5. 何平笙，杨海洋，朱平平．从Maxwell串联模型定义的松弛时间τ来理解聚合物粘弹性的本质．化学通报，2004，67(9): 705~706, 640